

الجامعة العربية الخاصة للعلوم والتكنولوجيا
كلية الصيدلة
السنة الثانية- العام الدراسي 2025\2026-الفصل الثاني

المحاضرة الخامسة

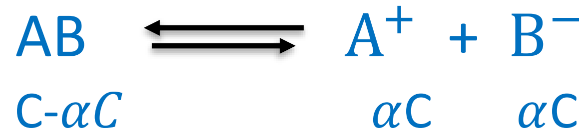
محاضرات في الكيمياء التحليليةالصيدلانية (1)

Pharmaceutical Analytical Chemistry (1)

المحاضر الأكاديمي
الدكتورمحمد انس الفين

الفصل الرابع: التوازن الكيميائي

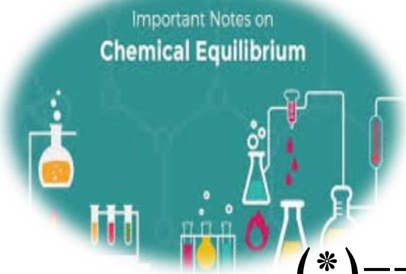
ندرس حالة تفكك الكهرليت الضعيف وليكن AB تركيزه C مقدراً M\L والذي يخضع لعملية التفكك الأتية:



$$AB \rightleftharpoons A^{+} + B^{-}$$

$$C-\alpha C \qquad \alpha C \qquad \alpha C$$

حيثُ: αC كمية المفككة من الكهرليت المدروس في وسط التفاعل. بتطبيق قانون فعل الكتلة:



$$K=\frac{C_{A^+}.C_{B^-}}{C_{AB}}=\frac{\alpha c.\alpha c}{c-\alpha c}=\frac{\alpha^2 c^{\not 2}}{\not c(1-\alpha)}$$

$$(*)-----K=\frac{\alpha^2 C}{1-\alpha} \Rightarrow \alpha^2 c = K - K\alpha \Rightarrow \alpha^2 c+ \alpha K-K=0$$

وهي معادلة من الدرجة الثانية، وكما هو معلوم بأن الكهرليتات الضعيفة تتفكك بنسب صغيرة جداً،

لدرجة يمكن اهمال قيمة α في مقام العلاقة (*) وتصبح: $K=\alpha^2 . C \Leftarrow \alpha^2=\frac{K}{C}$

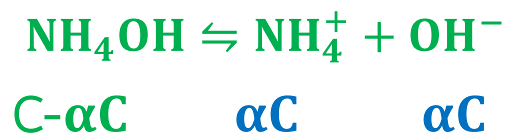
لإزالة التربيع>>> نجذر الطرفين>>> لنحصل على (علاقة أوستوالد) التي تربط بين درجة تفكك الكهرليت بثابت التوازن والتركيز:

$$\alpha=\sqrt{\frac{K}{C}} \quad \text{(علاقة أوستوالد)}$$

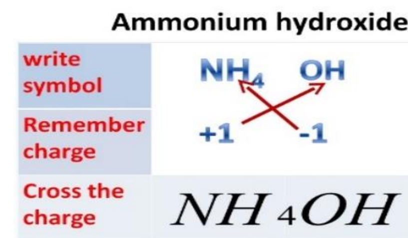
الدكتور محمد انس الفين

مثال: احسب درجة تفكك محلول ماءات الامونيوم تركيزه $0.01\ M$ ثم احسب تركيز أيونات الهيدروكسيد والامونيوم عند التوازن الترموديناميكي، حيث أن: $K_b = 1.79.10^{-5}$

الحل: يعتبر محلول ماءات الامونيوم من الكهرليتات الضعيفة (أساسي ضعيف) ويتفكك في محلوله المائي وفق التفاعل:



$$NH_4OH \leftrightharpoons NH_4^+ + OH^-$$
$$C-\alpha C \qquad \alpha C \qquad \alpha C$$



نطبق علاقة اوستوالد:
$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} = \sqrt{\frac{1.79.10^{-5}}{10^{-2}}} = \sqrt{1.79.10^{-3}} = 4.23.10^{-2}$$

وبما أن تراكيز ايونات الهيدروكسيد والامونيوم متساوية بالأمثال من حيث التركيز و درجة التفكك.

$$C_{NH_4^+} = C_{OH^-} = 4.23.10^{-2}\ M\backslash L$$

ملاحظة هامة: في حال وجود كهرليت ضعيف يتم تفككه في محلوله المائي على مرحلتين وله ثابتي تفكك، يتم اهمال ثابت التفكك الضعيف على حساب ثابت التفكك الأخر. مثلاً (تفكك كبريت الهيدروجين في محلول المائي) يتم على المرحلتين:



$$H_2S + H_2O \rightleftarrows HS^- + H_3O^+ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots K_1 = 5.7.\ 10^{-8}$$



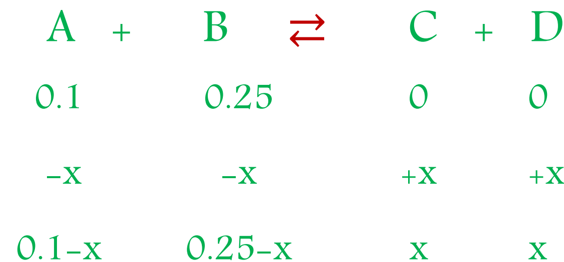
$$HS^- + H_2O \rightleftarrows S^{2-} + H_3O^+ \ldots\ldots\ldots\ldots K_2 = 1.2.\ 10^{-15}$$ (يُهمل)

مثال: ليكن لدينا التفاعل الكيميائي الاتي:



فإذا علمت أن قيمة ثابت التوازن 0.15 وبفرض أن 0.1 مول من المادة A تتفاعل مع 0.25 مول من المادة B في ليتر من المحلول، فاحسب تراكيز المواد المتفاعلة عند التوازن.

الحل



A +	B ⇄	C +	D
0.1	0.25	0	0
-x	-x	+x	+x
0.1-x	0.25-x	x	x

$$K = \frac{C_C.C_D}{C_A.C_B} = \frac{x.x}{(0.1-x).(0.25-x)} = \frac{x^2}{(0.1-x).(0.25-x)} = 0.15$$

$$x^2 = 0.15(0.1-x).(0.25-x) \Rightarrow x^2 = 0.15(0.025-0.1x-0.25x+x^2)$$

$$0.85x^2 + 0.05x - 0.0037 = 0$$

بحل المعادلة من الدرجة الثانية وفق طريقة الجذر التربيعي، نحصل على:

$$\Delta = \sqrt{(0.05)^2 - 4(0.85)(-0.0037)} = 0.122$$

$$X = \frac{-0.05 \pm 0.122}{2(0.85)} = 0.04\ M\backslash L = C_c = C_D$$

$$C_A = 0.1 - 0.04 = 0.06\ M\backslash L$$

$$C_B = 0.25 - 0.04 = 0.21\ M\backslash L$$

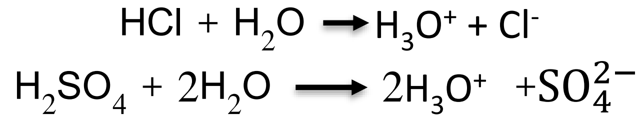
الدكتور محمد انس الفين

ثوابت توازن التفاعلات الكيميائية

1–ثابت التفكك أو (التشرد):

كما ذكرنا سابقاً، الكهرليتات القوية يكون تشردها تام (تفاعلها تام)، في حين الكهرليتات الضعيفة (قسم متشرد وقسم غير متشرد) كل هذا يتم في المحاليل المائية، وتنطبق ذات المفاهيم على المحاليل اللامائية.

*الكهرليتات القوية:

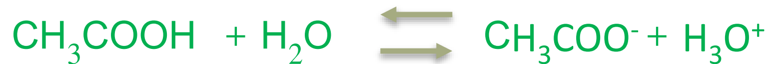


$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

$$H_2SO_4 + 2H_2O \rightarrow 2H_3O^+ + SO_4^{2-}$$

---

*الكهرليتات الضعيفة:



$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$$

(ثابت تفكك الحمض الضعيف) $Ka = \frac{c_{H_3O^+} \cdot c_{CH_3COO^-}}{c_{CH_3COOH} \cdot c_{H_2O}}$



$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons OH^- + NH_4^+$$

(ثابت تفكك الاساس الضعيف) $Kb = \frac{c_{NH_4^+} \cdot c_{OH^-}}{c_{NH_3} \cdot c_{H_2O}}$



$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

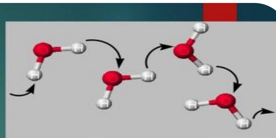
(ثابت تفكك الماء) $Kw = \frac{c_{H_3O^+} \cdot c_{OH^-}}{c_{H_2O} \cdot c_{H_2O}}$

من علاقة ثابت تفكك الماء، نستطيع اجراء التناسب التالي: $Kw.\, C_{H_2O} = C_{H_3O^+} \cdot C_{OH^-} = 1.8 .\, 10^{-16}$

لكن من أجل 1 ليتر من الماء تقابل وزن 997.8 gr والوزن الجزيئي للماء هو 18.02 gr\mol عندئذ يمكن حساب تركيز الماء:

$$C_{H_2O} = \frac{n}{V} = \frac{m}{M.V} = \frac{997.8}{18.02} = 55.37 \text{ M\L}$$

$$1.8 .\ 10^{-16} . 55.37 = 10^{-14}$$



وبالتالي يكون الجداء الشاردي الكلي للماء:

$$[OH^-].[H_3O^+] = 10^{-14}$$

وفي الوسط المعتدل يكون:

$$[OH^-].[H_3O^+] = 10^{-7}$$

وفي الوسط الحمضي يكون:

$$[OH^-].[H_3O^+] < 10^{-7}$$

بمعنى أن تركيز أيونات الهيدرونيوم أكبر من تركيز أيونات الهيدروكسيد في المحلول المائي.

وفي الوسط الأساسي:

$$[OH^-].[H_3O^+] > 10^{-7}$$

بمعنى أن تركيز أيونات الهيدروكسيد أكبر من تركيز أيونات الهيدرونيوم في المحلول المائي.

أجريت دراسة استنتاج الجداء الشاردي للماء عند درجة حرارة الغرفة، لأن الجداء الشاردي يتغير بتغير درجة الحرارة، بحيث أن درجة الحرارة تتناسب طرداً مع الجداء الشاردي. وهذه القيم على درجة عالية من الأهمية للتعرّف على قيم درجة حموضة الوسط في المحاليل المائية.

الدكتور محمد انس الفين

مفهوم الـ pH

إن أي محلول مائي، يحدث فيه تفاعل يجب ان يحوي على شوارد أو أيونات H^+ و OH^-

التفاعل في أي محلول (حمضي أو أساسي) يمكن أن يتميز كمياً بتركيز أيونات H^+ وعوضاً عن تركيزه يُستعمل قيمة اللوغاريتم السالب بحيثُ تعطي شمولية أكثر. ويُرمز لها pH وعلاقتها بالشكل التالي:

$$pH=-\log [H^+] \text{ أو } pH=-\log C_{H^+}$$

وبالمقابل، لإيجاد تركيز أيونات H^+ في المحلول المائي بدلالة pH:

$$C_{H^+}= 10^{-pH}$$

مثال: احسب pH محلول عندما يكون تركيز أيونات الهيدروجين فيه $10^{-4}\ g\backslash L$

الحل: $pH = -\log [H^+] = -\log 10^{-4} = -(-4)= 4$

مثال: احسب pH محلول عندما يكون تركيز أيونات الهيدروجين فيه $5 \times 10^{-10}\ g\backslash L$

الحل: $pH = -\log [H^+] = -\log 5 \times 10^{-10} = -(\log 5 + \log 10^{-10})$

$$pH = -(\log 5 - 10 \quad)= - (0.7 - 10)= 9.3$$

مفهوم الـ pH

كذلك الامر بالنسبة لأيونات أو شوارد الهيدروكسيد OH^-، تُعامل معاملة أيونات الهيدروجين لدى استعمالها في أي محلول (حمضي أو أساسي)، يُستعمل قيمة اللوغاريتم السالب. ويُرمز لها:

$pOH = -\log [OH^-]$ أو $pH = -\log C_{OH^-}$

وبالمقابل، لإيجاد تركيز أيونات H^+ في المحلول المائي بدلالة pH:

$$C_{OH^-} = 10^{-pOH}$$

وبالعودة لعلاقة الجداء الشاردي: $[H^+].[OH^-] = 10^{-14}$ (نأخذ لوغاريتم الطرفين)

⇨ $\log [H^+] + \log [OH^-] = \log 10^{-14} = -\log [H^+] - \log [OH^-] = -\log 10^{-14}$

(بتعويض $-\log = P$) ⇦ **$pH + pOH = 14$**

نتيجة: – الوسط الحمضي (تركيز أيونات الهيدروجين فيه أقل من 10^{-7} بمعنى $pH < 7$)

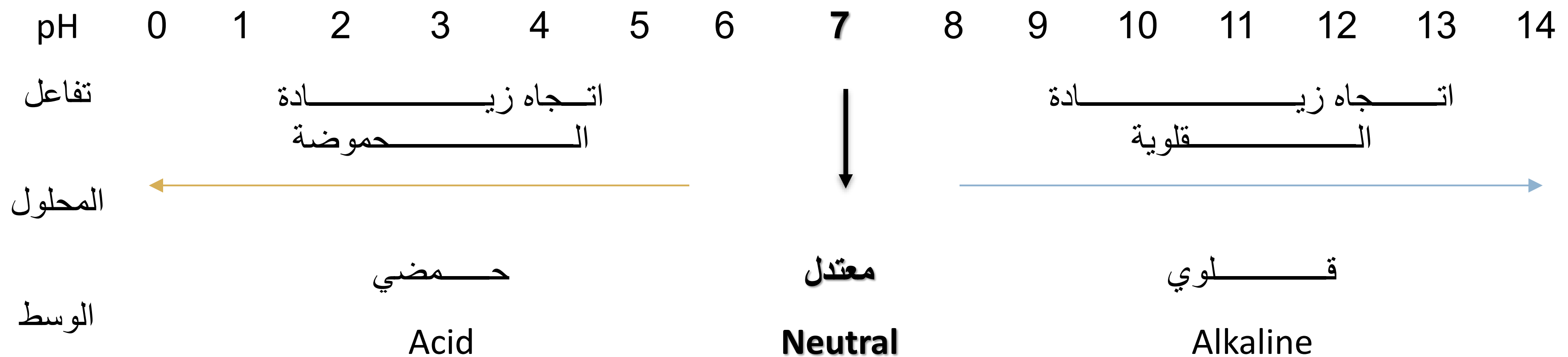
– الوسط الأساسي (تركيز أيونات الهيدروجين فيه أكبر من 10^{-7} بمعنى $pH > 7$)

– الوسط المعتدل (تركيز أيونات الهيدروجين مساوية لـ10^{-7} بمعنى $pH = 7$)

الدكتور محمد انس الفين

مفهوم الـ pH

يمكن القول بأن الوسط الحمضي يزداد بنقصان قيمة pH والقلوية تزداد بزيادة pH وكما هو معلوم بأن الحموضة للمحلول مرتبطة بشوارد الهيدروجين أو أيونات الهيدرونيوم. يمكن أن نشمل كافة الأوساط لقيم pH بالمخطط التالي:



الدكتور محمد انس الفين

مثال: احسب قيم pH, pOH لمحلولين عندما يكون تركيز أيونات الهيدروجين للأول: 5×10^{-3} g\L

والثاني : 4×10^{-10} g\L .

الحل: لنحسب pH المحلول الأول:

$$pH = -\log [H^+] = -\log 5 \times 10^{-3} = -(\log 5 + \log 10^{-3})$$

$$pH = -(\log 5 - 3) = -(0.7 - 3) = -0.7 + 3 = 2.3$$

ومن العلاقة: $pH + pOH = 14$

نستطيع أن نحسب: $pOH = 14 - 2.3 = 11.7$

أما لحساب pH المحلول الثاني (بنفس الطريقة):

$$pH = -\log [H^+] = -\log 4 \times 10^{-10} = -(\log 4 + \log 10^{-10})$$

$$pH = -(\log 4 - 10) = -(0.6 - 10) = -0.6 + 10 = 9.4$$

ومن العلاقة: $pH + pOH = 14$

نستطيع أن نحسب: $pOH = 14 - 9.4 = 4.6$

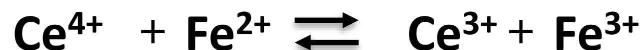
الدكتور محمد انس الفين

<u>مثال</u> (1): أوجد تركيز شاردتي الهيدروجين والهيدروكسيد في محلول قيمة pH= 4.87.

<u>مثال</u> (2): احسب pH محلول لحمض كلور الماء تركيزه 0.003 N.

<u>مثال</u> (3): احسب pH محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 0.05 M

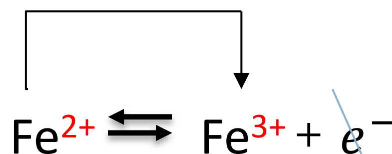
2-ثابت توازن الاكسدة والارجاع:



$$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightleftharpoons Ce^{3+} + Fe^{3+}$$

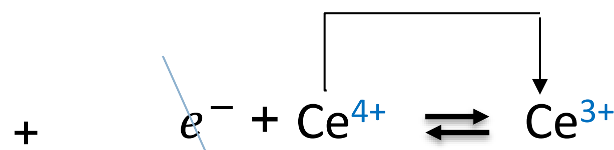
أجري توازن تفاعل أكسدة-ارجاع (الحديد الثنائي مع السيريوم الرباعي)، بطريقة موازنة أنصاف التفاعل:

أكسدة من الحديد الثنائي إلى الحديد الثلاثي:



$$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^{-}$$

ارجاع من السيريوم الرباعي إلى الثلاثي:



$$e^{-} + Ce^{4+} \rightleftharpoons Ce^{3+}$$

+



$$Ce^{+4} + Fe^{2+} \rightleftharpoons Ce^{3+} + Fe^{3+}$$

بالجمع والاختصار لنصفي التفاعل السابقين، نحصل على المعادلة الكلية الموزونة، ونكتب علاقة ثابت التوازن:

$$K_{eq} = \frac{c_{Ce^{4+}} \cdot c_{Fe^{2+}}}{c_{Ce^{3+}} \cdot c_{Fe^{3+}}}$$

K_{eq} ثابت توزان الاكسدة والارجاع للتفاعل.



From Mountains to Mole Hills it takes K_{sp}

3–ثابت جداء الانحلال أو الذوبان:



تعتبر الصيغة العامة A_nB_m لراسب في محلوله المائي وتأينه وفق المعادلة أعلاه، نكتب عبارة ثابت التوازن:

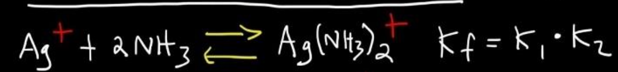
$$K_{sp} = \frac{C^{n}_{A^{m+}} \cdot C^{m}_{B^{n-}}}{C_{A_nB_m}}$$

Ksp: جداء الانحلال أو الذوبان للراسب المتشكل في محلوله المائي، وبما أن كمية الراسب كبيرة جداً في المحلول، فإن تركيزه يبقى ثابتاً وبالتالي:

$$K_{sp} = C^{n}_{A^{m+}} \cdot C^{m}_{B^{n-}} \quad , \quad C_{A_nB_m} = \text{constant}$$







4–ثابت تشكل المعقدات:



$$Ag^{+} + 2NH_3 \rightleftarrows [Ag(NH_3)_2]^{+}$$

$[Ag(NH_3)_2]^{+}$ المعقد المتشكل من تفاعل شاردة الفضة مع النشادر. عبارة ثابت التوازن للتفاعل الموزون:

$$K_f = \frac{C_{[Ag(NH_3)_2]^{+}}}{C_{Ag^{+}} . C^{2}_{NH_3}}$$

K_f : يسمى ثابت تشكل المعقد.

أما ثابت تفكك المعقد يُحسب من العلاقة (مقلوب ثابت التشكل):

$$K_d = \frac{1}{K_f} = \frac{C_{Ag^{+}} . C^{2}_{NH_3}}{C_{[Ag(NH_3)_2]^{+}}}$$

الدكتور محمد انس الفين

مثال (1):

تتفاعل مادتان A و B كما يأتي:



التوازن يساوي وثابت 5×10^{6} فإذا مزج 0.4 mol من A و 0.7 mol من B في 1L محلول، ماهي تراكيز A, B, C بعد التفاعل.

مثال (2):

تتفاعل مادتان A و B لتعطي C و D كما يأتي:



فإذا كانت قيمة ثابت التوازن تساوي 0.3 وبفرض أن 0.2 mol من A و 0.5 mol من B أذيبت في 1L محلول، وأُجري التفاعل. احسب تراكيز المواد المتفاعلة والناتجة عن التفاعل عند التوازن.

الدكتور محمد انس الفين

نهاية المحاضرة الخامسة

الدكتور محمد انس الفين